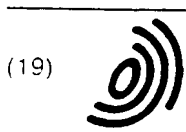


D1



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 810 323 A2

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication  
03.12.1997 Bulletin 1997/49

(51) Int Cl.<sup>6</sup> D21H 21/16, C09J 151/00

(21) Numero de dépôt: 97401113.2

(22) Date de dépôt: 21.05.1997

(84) Etats contractants désignés:  
AT CH DE ES FI FR GB IT LI NL SE

(30) Priorité 31.05.1996 FR 9606737

(71) Demandeur: ELF ATOCHEM S.A.  
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:  
• Feret, Bruno  
92300 Levallois-Perret (FR)  
• Betremieux, Isabelle  
27170 Beaumontel (FR)

(54) Collage du papier au moyen de dispersions-latex de copolymères monomères hydrophobes/polymères de type styrène-anhydride maléique à faible masse moléculaire

(57) Collage du papier au moyen de dispersion-latex, telles que résultant de la polymérisation d'un mélange de monomères hydrophobes composé de styrène et d'esters (méth)acryliques en émulsion dans une solution aqueuse d'un copolymère amphiphile hydrosolu-

ble ou hydrodispersible constitué d'une combinaison de monomères hydrophobes et de monomères hydrophiles porteurs de fonctions acide carboxylique, en présence d'un amorceur radicalaire, dont ledit copolymère amphiphile est de masse moléculaire comprise entre 500 et 5.000

EP 0 810 323 A2

cu 3712  
PCT

## Description

La présente a trait au traitement de surface des papiers impression-écriture ou emballage"

Il est connu d'utiliser pour le collage de surface du papier des agents d'imprégnation constitués par des dispersions-latex réalisées par polymérisation ou copolymérisation de monomères hydrophobes au sein d'une solution aqueuse de polymères anioniques hydrosolubles ou hydrodispersibles, en particulier de copolymères styrène - anhydride maléique, comme l'enseigne le brevet allemand DE 25 48393. Ces produits ont donné satisfaction, au moins tant que les papiers ont été fabriqués à partir des pâtes vierges. Avec les pâtes mécaniques ou recyclées à 100% ou simplement partiellement recyclées, il devient très difficile, voir impossible d'obtenir des papiers à résistance humide satisfaisante.

Ce phénomène, déjà perceptible pour les papiers "impression-écriture" devient majeur pour les papiers d'emballage. On vient de trouver que des compositions de collage à base de latex basés sur des copolymères styrène - anhydride maléique de faible poids moléculaire apportaient une solution inattendue à ce problème.

L'invention est ainsi l'application de dispersions-latex, telles que résultant de la polymérisation d'un mélange de monomères hydrophobes composé de styrène et d'esters (méth)acryliques en émulsion dans une solution aqueuse d'un copolymère amphiphile hydrosoluble ou hydrodispersible constitué d'une combinaison de monomères hydrophobes et de monomères hydrophiles porteurs de fonctions acide carboxylique, en présence d'un amorceur radicalaire, dont ledit copolymère amphiphile est de masse moléculaire comprise entre 500 et 5.000, au collage des papiers impression-écriture et papiers d'emballage, et plus particulièrement à de tels papiers obtenus à partir de pâtes recyclées. Dans la dispersion-latex, le copolymère de masse moléculaire comprise entre 500 et 5.000 est préférentiellement un copolymère d'un ou plusieurs monomères hydrophobes pris dans le groupe constitué par le styrène ou ses dérivés, l'isobutylène ou ses dérivés, les esters (méth)acryliques et d'un ou plusieurs monomères hydrophiles pris dans le groupe constitué de l'acide(méth)acrylique et l'anhydride maléique, ce dernier pouvant être partiellement modifié par un alcool ou une amine tout en restant hydrosoluble ou hydrodispersible en milieu aqueux, en particulier un copolymère de styrène et d'anhydride maléique dont la partie anhydride peut être modifiée ou non par un alcool ou une amine et dont l'indice d'acide est compris entre 150 et 500. Les monomères hydrophobes polymérisés en émulsion dans la solution aqueuse du copolymère amphiphile sont des monomères du groupe constitué par le styrène et ses dérivés, les esters (méth)acryliques, y compris les esters(méth)acryliques fluorés résultant de l'estérification de l'acide (méth)acrylique par un alcool perfluoré, ou un mélange de ces monomères.

L'application des dispersions-latex selon l'invention est également appréciée dans le traitement des cartonnages pour emballage exécutés à partir de pâtes recyclées, pour lesquels une certaine résistance à l'eau reste recherchée.

## EXEMPLES

Exemple 1: Préparation d'un latex selon l'invention.

Dans un réacteur tricol en verre d'une capacité de 20 litres, muni d'une agitation mécanique, on introduit dans l'ordre 1.269 g d'un oligomère de masse moléculaire égale à 1.900, constitué de 74,3 % massique de styrène et 25,7 % massique d'anhydride maléique, 6.825 g d'eau déminéralisée et 500 g d'ammoniaque à 28 % dans l'eau. L'ensemble des réactifs est chauffé à 60°C et maintenu sous agitation jusqu'à la dissolution de l'oligomère. On porte la solution à 85°C, puis on ajoute sous azote et agitation, un mélange de 1.374 g de styrène et de 1.587 g d'acrylate de butyle ainsi qu'une solution de 52.9 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans 1.057 g d'eau, en procédant en continu pendant deux heures à l'aide de pompes doseuses dans la solution de l'oligomère préparée précédemment, à 85°C. Le milieu réactionnel est maintenu encore 2 heures à 85°C, puis refroidi sous faible agitation.

On obtient un latex dont les caractéristiques sont les suivantes :

Extrait sec = 23.5 %

Viscosité Brookfield à 23°C = 20 mPa.s

pH = 8.85

Diamètre moyen des particules = 55 nm

Exemple 2

Cet exemple montre l'avantage des agents de collage selon l'invention pour le traitement de surface de papiers impression-écriture quant à leur résistance à l'eau.

La qualité du collage final est appréciée par le test COBB bien connu de l'homme du métier qui procède selon la norme NF EN 20535 - ISO 535. On pratique ici le test COBB avec un temps de contact de 60 secondes

Le traitement est réalisé à l'aide d'une presse encolleuse de laboratoire sur deux types de papiers. L'un de 70 g/m<sup>2</sup> de grammage, sans collage interne et l'autre de 90 g/m<sup>2</sup>, ayant subi ou non un collage interne avec de l'alkylcétène

dimère (Aquapel®315 de Hercules, ci-après AKD). Les deux papiers sont fabriqués à partir d'une pâte chimique vierge. L'essai rapporte les résultats du collage obtenu avec des compositions aqueuses comportant :

5% en poids, d'amidon anionique AMYLIS® 100 P (ROQUETTE).

2,5%, 5% ou 10% en poids de matière active, de dispersion-latex

la composition étant amenée à 100% par ajout du complément nécessaire à cet effet d'eau permutée.

La dispersion-latex selon l'invention est celle qui a été décrite dans l'exemple 1. Le produit de comparaison selon l'art antérieur est la dispersion de l'exemple 7 du brevet DE 2548393.

On a obtenu sur un papier non collé en interne :

Produits	COBB 60 à 2,5%	COBB 60 à 5%	COBB 60 à 10%
Selon l'invention	> 100	90	35
Selon l'art antérieur	> 100	> 100	55

On a obtenu sur un papier collé en interne avec de l'AKD

Produits	COBB 60 à 2,5%	COBB 60 à 5%	COBB 60 à 10%
Selon l'invention	36	35	28
Selon l'art antérieur	49	40	33

On estime qu'un papier d'impression-écriture acceptable doit avoir un COBB 60 inférieur à 30-40. Sur cette base, il est aisé de constater l'avantage incontestable des dispersions-latex de l'invention sur celles de l'art antérieur.

### Exemple 3

Dans cet exemple, le papier est fabriqué sans aucun agent de collage interne, soit à partir d'une pâte mécanique désencrée, soit avec une pâte recyclée. Le traitement a été réalisé sur une machine à papier pilote à trois taux d'introduction équivalents à une dépose en agents de collage de surface - ceux de l'exemple précédent - de 9, 12 et 15 Kg / tonne de papier pour le premier support, de 3, 6 et 12 Kg / T pour le second.

On a obtenu sur pâte mécanique désencrée

Produits	COBB 60 à 9 Kg/T	COBB 60 à 12 Kg/T	COBB 60 à 15 Kg/T
Selon l'invention	81	46	28
Selon l'art antérieur	123	98	78

On a obtenu sur pâte 100% recyclée

Produits	COBB 60 à 3 Kg/T	COBB 60 à 6 Kg/T	COBB 60 à 12 Kg/T
Selon l'invention	140	120	25
Selon l'art antérieur	145	120	100

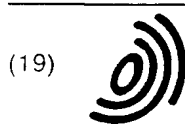
Ces résultats montrent que l'agent de collage de l'invention donne un collage suffisant pour des taux de dépose de 12 à 15 kg/t tandis que le produit de comparaison ne permet même pas d'approcher un niveau de collage satisfaisant à ce taux d'usage.

### Revendications

1. Application de dispersions-latex, telles que résultant de la polymérisation d'un mélange de monomères hydrophobes composé de styrène et d'esters (méth)acryliques en émulsion dans une solution aqueuse d'un copolymère amphiphile hydrophile ou hydrodispersible constitué d'une combinaison de monomères hydrophobes et de monomères hydrophiles porteurs de fonctions acide carboxylique en présence d'un amorceur radicalaire dont l'effet

copolymère amphiphile est de masse moléculaire comprise entre 500 et 5.000, au collage des papiers

2. Application de dispersions-latex selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans les dispersions-latex, le copolymère de masse moléculaire comprise entre 500 et 5.000 est un copolymère d'un ou plusieurs monomères hydrophobes pris dans le groupe constitué par le styrène ou ses dérivés, l'isobutylène ou ses dérivés, les esters (méth)acryliques et d'un ou plusieurs monomères hydrophiles pris dans le groupe constitué de l'acide(méth)acrylique et l'anhydride maléique, ce dernier pouvant être partiellement modifié par un alcool ou une amine tout en restant hydrosoluble ou hydrodispersible en milieu aqueux.
3. Application de dispersions-latex selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans les dispersions-latex le copolymère de masse moléculaire comprise entre 500 et 5.000 est un copolymère de styrène et d'anhydride maléique dont la partie anhydride peut être modifiée ou non par un alcool ou une amine et dont l'indice d'acidité est compris entre 150 et 500.
4. Application de dispersions-latex selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans les dispersions-latex les monomères hydrophobes sont pris dans le groupe constitué par le styrène et ses dérivés, les esters (méth)acryliques, y compris les esters(méth)acryliques fluorés résultant de l'estérification de l'acide (méth)acrylique par un alcool perfluoré, ou un mélange de ces monomères.
5. Application selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4 dans laquelle le papier est un papier d'impression-écriture.
6. Application selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4 dans laquelle le papier est un papier d'emballage.
7. Application selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4 dans laquelle le papier est un papier d'emballage réalisé à partir d'une pâte mécanique désencrée ou d'une pâte recyclée.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 810 323 A3**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(88) Date de publication A3:  
10.12.1997 Bulletin 1997/50

(51) Int Cl<sup>6</sup> **D21H 21/16. C09J 151/00**

(43) Date de publication A2:  
03.12.1997 Bulletin 1997/49

(21) Numéro de dépôt: **97401113.2**

(22) Date de dépôt: **21.05.1997**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT CH DE ES FI FR GB IT LI NL SE**

(30) Priorité. **31.05.1996 FR 9606737**

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**  
**92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Feret, Bruno**  
**92300 Levallois-Perret (FR)**  
• **Betremieux, Isabelle**  
**27170 Beaumontel (FR)**

(54) **Collage du papier au moyen de dispersions-latex de copolymères monomeres hydrophobes/polymères de type styrène-anhydride maléique à faible masse moléculaire**

(57) Collage du papier au moyen de dispersion-latex, telles que résultant de la polymérisation d'un mélange de monomeres hydrophobes composé de styrène et d'esters (méth)acryliques en émulsion dans une solution aqueuse d'un copolymère amphiphile hydrosolu-

ble ou hydrodispersible constitué d'une combinaison de monomeres hydrophobes et de monomeres hydrophiles porteurs de fonctions acide carboxylique, en présence d'un amorceur radicalaire, dont ledit copolymère amphiphile est de masse moléculaire comprise entre 500 et 5.000

**EP 0 810 323 A3**



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 97 40 1113

## DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	WO 91 08235 A (HENKEL KGAA) 13 Juin 1991 * page 10, alinéa 2; revendications 4,9 * * page 12, alinéa 3 *	1	D21H21/16 C09J151/00
A	WO 93 07191 A (GLASURIT DO BRASIL LTDA) 15 Avril 1993 * revendication 3; exemple 1 *	1	
A	WO 95 29963 A (ZENECA RESINS BV ; OVERBEEK GERARDUS CORNELIS (NL); SMAK YVONNE WIL) 9 Novembre 1995 * revendications 1,55 *	1	
A	US 5 002 982 A (NEUBERT TERRY C) 26 Mars 1991 * le document en entier *	1-3	
A	WO 94 10235 A (HENKEL CORP) 11 Mai 1994 * le document en entier *	1	

## DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)

D21H  
C09J  
C08F

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>	Date d'achèvement de la recherche <b>8 Septembre 1997</b>	Examineur <b>Meulemans, R</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique Q : divulgation non-écrite P : document intercalaire I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 15010102-1P4C02